

(3)

**Verfahren zum Erhöhen des Molekulargewichts eines Polymergranulats**

**Patent number:** DE10043277  
**Publication date:** 2002-03-14  
**Inventor:** KIRSTEN KLAUS (DE)  
**Applicant:** ZIMMER AG (DE)  
**Classification:**  
- international: C08G63/78; C08G63/88  
- european: C08G63/80  
**Application number:** DE20001043277 20000902  
**Priority number(s):** DE20001043277 20000902

Also published as:

WO0218470 (A:  
WO0218470 (A:**Abstract of DE10043277**

The invention relates to a polymer granulate from a polycondensation unit. Said granulate is at least partially crystallised and brought into direct contact with a nitrogen-containing treatment gas in a postcondensation. Compared to the granulate from the polycondensation unit, the temperature of the polymer granulate in the postcondensation increases to between 175 and 250 DEG . Nitrogen-containing waste gas from the polycondensation unit is mixed with the treatment gas in a volume ratio from 1:1 to 1:1000 before being guided into the postcondensation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 43 277 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 G 63/78**  
C 08 G 63/88

②① Aktenzeichen: 100 43 277.8  
②② Anmeldetag: 2. 9. 2000  
④③ Offenlegungstag: 14. 3. 2002

**DE 100 43 277 A 1**

⑦① Anmelder:  
Zimmer AG, 60388 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Kirsten, Klaus, 55130 Mainz, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zum Erhöhen des Molekulargewichts eines Polymergranulats

⑤⑦ Polymergranulat, das aus einer Polykondensationsanlage kommt, wird mindestens teilweise kristallisiert und in einer Nachkondensation mit einem stickstoffhaltigen Behandlungsgas in direkten Kontakt gebracht. Dabei wird die Temperatur des Polymergranulats in der Nachkondensation gegenüber dem aus der Polykondensationsanlage kommenden Granulat auf 175 bis 250°C erhöht. Stickstoffhaltiges Abgas aus der Polykondensationsanlage wird dem Behandlungsgas im Volumenverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 1000 zugemischt, bevor es in die Nachkondensation geleitet wird.

**DE 100 43 277 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erhöhen des Molekulargewichts eines Polymergranulats, das aus einer Polykondensationsanlage kommt, mindestens teilweise kristallisiert wird und in einer Nachkondensation mit einem stickstoffhaltigen Behandlungsgas in direkten Kontakt gebracht wird, wobei die Temperatur des Polymergranulats in der Nachkondensation gegenüber dem aus der Polykondensationsanlage kommenden Granulat auf 175 bis 250°C erhöht wird. Als Polymer kommen Polyester, zum Beispiel Polyethylterephthalat (PETP), Polybutylterephthalat (PBTP), Polypropylterephthalat (PTTP) oder Mischpolymere, sowie Polyamide (PA) in Frage. Diese Polymere werden rein oder dotiert bevorzugt zur Herstellung von Verpackungsmaterialien, wie zum Beispiel Filme und Flaschen oder z. B. zur Herstellung hochviskoser Garne und Fasern verwendet.

[0002] Die Polykondensation verschiedenster Monomere und die Erhöhung des Molekulargewichts durch Nachkondensation ist bekannt. Einzelheiten sind zum Beispiel in EP 0 685 502 B1, in Römpf, "Chemie-Lexikon", 10. Auflage, Seite 1316, und in Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 4. Auflage, Band E20, Teil 1, "Festphasen-Polykondensation (Nachreaktion in fester Phase)" beschrieben. Polykondensationsanlagen werden beschrieben in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Seite 117-119.

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren weiter zu verbessern und dabei eine kostengünstige Lösung zu finden. Erfindungsgemäß gelingt dies dadurch, dass man stickstoffhaltiges Abgas aus der Polykondensationsanlage dem Behandlungsgas im Volumenverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 1000 zumischt, bevor es in die Nachkondensation geleitet wird. Durch die Nachkondensation wird die Kettenlänge der Moleküle üblicherweise um mindestens 20% und vorzugsweise um mindestens 50% erhöht. Dadurch wird zum Beispiel Polyester-Granulat erzeugt, welches bevorzugt etwa für Flaschen oder Folien verwendbar ist. Mit der Kettenlänge der Moleküle erhöht sich auch die Viskosität (intrinsic viscosity) des Polymers in an sich bekannter Weise.

[0004] Durch die Verwendung von stickstoffhaltigem Abgas aus der Polykondensationsanlage kann die Zugabe von frischem Stickstoff von außen, um Leckagen auszugleichen, vermindert werden oder ganz entfallen. Das stickstoffhaltige Abgas aus der Polykondensationsanlage kann auch Kohlenwasserstoffe enthalten und man gibt es dann vorteilhafterweise zusammen mit zurückgeführtem Behandlungsgas zunächst einer Reinigungsstufe auf, wo Kohlenwasserstoffe oxidativ entfernt werden. Das dann in die Nachkondensation geleitete Behandlungsgas ist praktisch frei von O<sub>2</sub> und wird zweckmäßigerweise getrocknet, bevor es in die Nachkondensation eintritt.

[0005] Das Behandlungsgas sorgt in der Nachkondensation für die Vergleichmäßigung der Temperatur und den Abtransport der durch chemische Reaktionen gebildeten Nebenprodukte. Es ist zweckmäßig, den Kristallisationsgrad des Polymergranulats vor der Nachkondensation z. B. in Wirbelbett-Kristallisatoren zu erhöhen.

[0006] Da das Behandlungsgas vor dem Eintritt in die Nachkondensation durch eine Reinigungsstufe geführt wird, braucht der zum Ergänzen von Verlusten dem Gaskreislauf zugeführte Stickstoff nicht von hoher Reinheit zu sein. Es genügt, dass man dem Behandlungsgas stickstoffreiches Frischgas mit einem N<sub>2</sub>-Gehalt von 80 bis 99 Vol.-% zugibt. Dies bedeutet auch an dieser Stelle eine nennenswerte Kostenersparnis.

[0007] Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert, sie zeigt ein Flieschema des Verfahrens.

[0008] Einer an sich bekannten Polykondensationsanlage (1) gibt man durch die Leitung (2) Ausgangschemikalien, im Falle der Polyesterherstellung hauptsächlich Alkohole und Säuren auf und führt durch die Leitung (3) stickstoffreiches Inertgas zu. Als Produkt erhält man Polymergranulat, welches man in der Leitung (4) einer ersten Kristallisationsstufe (5) zuführt. Ein erstes Abgas kommt aus der Leitung (6), es ist O<sub>2</sub>-reich, arm an Kohlenwasserstoffen und für die weitere Nutzung im Verfahren nicht geeignet. Ein zweites, O<sub>2</sub>-armes Abgas wird in der Leitung (7) abgezogen. Dieses zweite Abgas besteht zu etwa 70 bis 99 Vol.-% aus N<sub>2</sub>, es ist relativ O<sub>2</sub>-arm und enthält weniger als 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, daneben kann das zweite Abgas auch noch Kohlenwasserstoffe enthalten, z. B. 1 bis 50 Vol.-% Kohlenwasserstoffe.

[0009] Um Verklebungen zu vermeiden, wird das aus der Leitung (4) kommende Polymergranulat zweistufig kristallisiert und in der ersten Stufe (5) z. B. im Wirbelbett mittels stickstoffreichem Fluidisierungsgas aus der Leitung (8) fluidisiert und dabei auf eine erhöhte Temperatur gebracht. Die Temperatur im Wirbelbett liegt im Bereich von 100 bis 250°C und vorzugsweise bei mindestens 150°C. Das Polymergranulat gelangt dann durch die Leitung (9) zur zweiten Kristallisationsstufe (10), die z. B. als Paddelmischer ausgebildet ist, wo das Granulat indirekt erwärmt wird.

[0010] Die zweistufige Kristallisation, zumeist mit Temperaturerhöhung in jeder Stufe, sorgt bereits für eine Erhöhung des Kristallisationsgrades, nicht jedoch für eine ausreichende Erhöhung des Molekulargewichts des Polymers. Zur weiteren Erhöhung des Molekulargewichts und damit auch der Viskosität ist der Nachkondensationsreaktor (12) vorgesehen, dem man das Granulat durch die Leitung (11) zuführt. Dem Reaktor (12) führt man durch die Leitung (13a) trockenes, praktisch O<sub>2</sub>-freies Behandlungsgas zu, dessen Hauptkomponente Stickstoff ist. Das Behandlungsgas wird aufwärts durch das im Reaktor befindliche Festbett geführt, wobei man die Temperatur vergleichmäßig und Reaktionsprodukte abführt. Die Verweilzeiten des Granulats im Reaktor (12) liegen üblicherweise im Bereich von 8 bis 22 Stunden. Polymergranulat mit erhöhtem Molekulargewicht zieht man aus dem Reaktor (12) in der Leitung (14) ab und führt es zweckmäßigerweise einer nicht dargestellten Kühlung und Entstaubung zu.

[0011] Gebrauchtes Behandlungsgas wird aus dem Nachkondensationsreaktor (12) in der Leitung (15) abgezogen und mit den Gasen der Leitungen (5a) und (7) gemischt. Das gebildete Gasgemisch führt man durch die Leitung (16) zum Entstauben durch einen Zyklon (17) und entstaubtes Gas wird durch die Leitung (18) mit Hilfe der Gebläse (19) und (21a) abgesaugt und auf die Leitungen (20) und (21) verteilt. Das Gas der Leitung (20) gelangt über den Erhitzer (22) und die Leitung (8) zurück in die erste Kristallisationsstufe (5).

[0012] Der Gassstrom der Leitung (21) wird nach einer Feinreinigung als Behandlungsgas in den Reaktor (12) zurückgeführt. Zunächst gibt man dem Gas der Leitung (21) durch die Leitung (23) stickstoffreiches Frischgas zu, um Gasverluste auszugleichen. Eine erste Erwärmung erfolgt im indirekten Wärmeaustauscher (24) und dann gibt man das Gas durch die Leitung (25) einem elektrischen Erhitzer (26) auf, um in der Leitung (25a) die gewünschte Eintrittstemperatur für den Oxidationsreaktor (27) zu erreichen. Der Oxidationsreaktor (27) enthält zum Beispiel ein Festbett eines körnigen

Oxidationskatalysators (zum Beispiel auf Platin- oder Palladium-Basis), um Kohlenwasserstoffe oxidativ zu beseitigen. Falls notwendig, wird Sauerstoff z. B. in Form von Luft durch die Leitung (28) zugespeist.

[0013] Das den Reaktor (27) in der Leitung (29) verlassende Gas hat eine erhöhte Temperatur, die in der Nähe von 400°C liegen kann. Das Gas gibt einen Teil seiner fühlbaren Wärme im Wärmeaustauscher (24) ab und strömt dann durch die Leitung (30) zu einem weiteren Wärmeaustauscher (31), bevor es durch die Leitung (32) einer Trocknung (33) zugeführt wird. Die Trocknung kann zum Beispiel in an sich bekannter Weise adsorbtiv arbeiten. Das getrocknete Gas strömt durch die Leitung (13) zum Wärmeaustauscher (31) und gelangt in der Leitung (13a) als Behandlungsgas in den Reaktor (12). Vorzugsweise weist dieses Behandlungsgas einen Kohlenmonoxid-Gehalt von 10 bis 500 mg/Nm<sup>3</sup> auf.

## Beispiel

[0014] In einer konventionellen Polykondensationsanlage (1) erzeugt man aus Terephthalsäure, Isophthalsäure und Ethylenglykol Polyethylenterephthalat (PETP), welches der Zeichnung entsprechend weiterbehandelt wird. Die Veränderung des Polykondensationszustands des PETP-Granulats zeigt Tabelle I:

Leitung	4	9	11	14
Molekulargewicht (g/mol)	18612	18282	18754	29026
Intrinsic viscosity (dl/g)	0,625	0,618	0,628	0,825

[0015] Es wird mit einem Wirbelbett-Kristallisator (5) bei 160°C und einem Paddelkristallisator (10) bei 205°C gearbeitet, die Verweilzeit im Wirbelbett-Kristallisator beträgt 15 Minuten und im Paddelkristallisator 60 Minuten. Im Reaktor (12) befindet sich das Granulat im Festbett. Bei einer Temperatur von 205°C beträgt die Verweilzeit 11 Stunden. Ferner wird ein Elektroerhitzer (26) und eine Absorptionstrocknung (33) mittels Molekularsieb verwendet. Dem Wirbelbett-Kristallisator (5) führt man 7532 kg/h PETP-Granulat von 60°C zu, durch die Leitung (28) wird Luft herangeführt. Gas-mengen (kg/h) und Temperaturen °C zeigt

Tabelle II

Leitung	5a	7	8	13a	15	16	20
Gasmenge	44100	50	43600	7500	6860	51010	43600
Temperatur	170	30	215	205	205	177	180

Leitung	21	23	25	25a	29	30	32
Gasmenge	7310	140	7400	7400	7500	7500	7500
Temperatur	176	20	371	380	409	318	187

[0016] Gaszusammensetzungen gibt Tabelle III an (in kg/h), dabei bedeutet OK = organische Komponenten.

Tabelle III

Leitung	5a	7	13a	15	21	23	29
5 $H_2O$	158	0,5	-	0,9	26,2	-	27
$N_2$	43865	45,5	7500	6853,4	7271	140	7473
10 OK	65,2	3	-	5,7	10,8	-	-
$O_2$	11,8	1	-	-	2,0	-	-

## Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zum Erhöhen des Molekulargewichts eines Polymergranulats, das aus einer Polykondensationsanlage kommt, mindestens teilweise kristallisiert wird und in einer Nachkondensation mit einem stickstoffhaltigen Behandlungsgas in direkten Kontakt gebracht wird, wobei die Temperatur des Polymergranulats in der Nachkondensation gegenüber dem aus der Polykondensationsanlage kommenden Granulat auf 175 bis 250°C erhöht wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass man stickstoffhaltiges Abgas aus der Polykondensationsanlage dem Behandlungsgas im Volumenverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 1000 zumischt, bevor es in die Nachkondensation geleitet wird.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das stickstoffhaltige Abgas aus der Polykondensationsanlage Kohlenwasserstoffe enthält und zusammen mit dem Behandlungsgas durch eine Reinigungsstufe zum oxidativen Entfernen von Kohlenwasserstoffen geleitet wird, bevor man es in die Nachkondensation leitet.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Behandlungsgas stickstoffreiches Frischgas mit einem  $N_2$ -Gehalt von 80 bis 99 Vol.-% zugibt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsstufe zum oxidativen Entfernen von Kohlenwasserstoffen einen Oxidationskatalysator enthält.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass man aus stickstoffhaltigem Abgas aus der Polykondensationsanlage, Behandlungsgas aus der Nachkondensation und aus der Kristallisation abgezogenem Gas ein Gasgemisch erzeugt, welches man mindestens teilweise als Behandlungsgas verwendet.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

